

DIE EINWIRKUNG DER ELEKTRISCHEN FORMIERUNG AUF KADMIUMSELENID-SELEN-SPERRSCHICHTEN VERSCHIEDENER DICKE

Von J. KISPÉTER, J. LANG und L. GOMBAY

Institut für Experimentalphysik der József Attila Universität, Szeged

(Eingegangen am 10. Januar 1964)

Es wurden die Veränderungen der mittels Aufdampfen hergestellten Kadmiumselenid-Selen-Sperrschichten als Funktion der Dauer der elektrischen Formierung untersucht. Nach den Versuchen wächst die Dicke der durch Aufdampfen von Kadmium hergestellten Kadmiumselenidschichten durch die Einwirkung der elektrischen Formierung und erreicht in etwa einer Stunde einen konstanten Wert, was praktisch die Beendigung der Formierung bedeutet.

Einleitung

Die Anwendung der SCHOTTKYSchen Raumladungstheorie [1, 2] der Metall-Halbleiter-Kontakte auf die Selengleichrichter ermöglicht es, die Abhängigkeit der Kapazität C von der Spannung und der Störstellendichte n_A - des Selen als Funktion der Spannung in Sperrichtung zu erhalten, falls wir den Selengleichrichter als einen Plattenkondensator betrachten. Nach den Untersuchungen von POGANSKI [3] und HOFFMANN und ROSE [4] bildet sich der bei der Herstellung von Selengleichrichtern zwischen dem Selen und der kadmiumhaltigen Deckelektrode eine dünne Kadmiumselenidschicht und die Gleichrichtereigenschaften werden durch den $p-n$ Übergang zwischen dem p -leitenden Selen und dem n -leitenden Kadmiumselenid bestimmt. SCHOTTKYS Überlegungen wurden durch DOLEGA [5] auf Halbleiter-Halbleiter-Kontakte angewendet. Er betrachtete die Raumladungsschichten im Kadmiumselenid und dem Selen gegenüber Wechselströmen als zwei in Reihe geschaltete Kapazitäten. Ist die Abhängigkeit der resultierenden Kapazität C bzw. des Wertes $1/C^2$ von der Spannung in Sperrichtung bekannt, so können folgende charakteristische Daten der Sperrschicht erhalten werden: die Schichtdicke L des Kadmiumselenids, die Dicke l_2 der Raumladungsschicht im Selen, die Störstellendichte n_A - und n_D im Selen bzw. im Kadmiumselenid. Diese aus der Auswertung der Kapazitätsmessungen erhaltenen Ergebnisse sind bei dem Registrieren der Änderungen im Verhalten der Kadmiumselenid-Sperrschicht gegen verschiedene äußere Einwirkungen gut zu verwerten.

Wie bekannt, übt die elektrische Formierung einen wesentlichen Einfluß auf die Eigenschaften der technischen Selengleichrichter aus. Die Erklärung des Formierungsprozesses wurde einerseits in der Änderung der Störstellenzahl, ander-

seits in der Diffusion der Störstellen gesucht; weiters wurde eine geringe Zunahme der Dicke der Sperrschicht während des Formierungsprozesses nachgewiesen [6, 7, 8].

Gegenwärtige Arbeit bezweckt, die Wirkung der elektrischen Formierung auf die charakteristischen Eigenschaften der durch Aufdampfen von Kadmienschichten verschiedener Dicke auf eine Selen-schicht hergestellten Kadmiumselenid-Selen-Sperrschichten mit der von DOLEGA für die Auswertung von Kapazitätsmessungen angegebenen Methode zu untersuchen.

Experimentelles

Die Untersuchungen wurden an folgenderweise hergestellten Selengleichrichter-Proben durchgeführt. Auf mittels Sandgebläse gereinigte quadratische Aluminiumplatten von 43 mm Kantenlänge wurde in Vakuum von der Größenordnung 10^{-3} Torr eine etwa 1μ dicke Wismutschicht aufgedampft. (Die Dicke der aufgedampften Schicht wurde, wie auch im weiteren, aus der Gewichtszunahme berechnet, unter der Voraussetzung, daß die Dichte der aufgedampften Schicht mit der makroskopischen Dichte übereinstimmt.) Das Aufdampfen der $40-50\mu$ dicken, eine entsprechende Bromzugabe enthaltenden Selen-schicht erfolgte in einem Vakuum von derselben Größenordnung. Um eine entsprechende Homogenität der Selen-schicht zu erreichen, wurde die Temperatur während des Aufdampfens der Selen-schicht auf die mit der Wismutschicht versehene Grundplatte auf einer Höhe von etwa 100°C gehalten. Dann wurde die amorphe Selen-schicht durch Temperieren in hexagonales Selen übergeführt. Die Herstellung der Kadmiumselenidschicht geschah durch Aufdampfen des thalliumhaltigen Kadmiums auf die Selen-schicht bei einer Temperatur von 100°C und einem Vakuum von etwa $5\cdot 10^{-5}$ Torr. Bei der Bestimmung der Dicke der Kadmiums-schicht wurde die Gewichtsabnahme des Selen-s während des Temperierens im Vakuum berücksichtigt. Auf die Kadmiums-schicht wurde dann eine aus einer Kadmium-Zinn-Legierung bestehende Deckelektrode aufgetragen. Während der mit einer Wechselspannung von $70-100\text{ V}$ erfolgten elektrischen Formierung waren die Proben paarweise gegeneinander geschaltet. 15, 30, 60 und 180 Minuten nach Beginn der Formierung wurden Kapazitätsmessungen durchgeführt. Bei der Herstellung der Proben diente als Ausgangsmaterial Reinstselen und Reinstkadmium. Die Spektralanalyse zeigte beim Selen geringe Spuren von Cd, Ca, Si, Mg, Cu, Fe, As und Te, beim Kadmium von Fe, Zn, Pb, Cu und Tl. Die Zugabe des Broms zum Selen und des Thalliums zum Kadmium erfolgte in der bereits in einer früheren Arbeit [9] beschriebenen Weise. Zur Bestimmung der Spannungsabhängigkeit der Kapazität wurde die von LEHOVEC [10] und HOFFMANN [11] ausgearbeitete Methode benutzt, die auf der Phasenverschiebung zwischen dem Verlauf der Stromstärke und der Spannung eines superponierten Wechselstromes beruht. Bei den untersuchten Gleichrichtern wurde die Frequenz des auf die in Sperrichtung angebrachten Gleichspannung superponierten Wechselspannung zu 1000 Hz gewählt.

Meßergebnisse und ihre Deutung

Bekanntlich werden die elektrischen Eigenschaften der Selengleichrichter durch den Bromgehalt des Selen-s und den Thalliumgehalt der Deckelektrode bzw. der aufgedampften Kadmiums-schicht bedeutend beeinflusst. Auf Grund von Vorversuchen wurden für die Untersuchungen mit Selen von 0,05 Gew.-% Bromgehalt und mit Kadmium von 0,1 Gew.-% Thalliumgehalt hergestellte Gleichrichter-Proben benutzt.

Fig. 1 zeigt die Abhängigkeit der Kapazität des Selengleichrichters von der Sperrspannung (U_{sp}) und der Dauer der Formierung bei zwei Proben, deren eine die dünnste, die andere die dickste aufgedampfte Kadmiums-schicht besaß. Aus der Figur ist ersichtlich, daß einerseits die Kapazitätswerte der Probe mit der dünneren Kadmiums-schicht kleiner sind, andererseits daß die Kapazität auf Einwirkung der

Formierung in beiden Fällen eine geringe Abnahme zeigt. Fig. 2 enthält die zur Berechnung der charakteristischen Werte der Sperrschicht benutzte Kurven $1/C^2 = f(U)$ für dieselben Proben wie Fig. 1. Wie ersichtlich, bestehen die $1/C^2$ als Funktion der Spannung darstellenden Kurven aus je zwei, durch einen wohldefinierten Knickpunkt getrennten linearen Abschnitten von verschiedener Steigung. Die zur Berechnung der Störstellendichte und der Dicke der Raumladungsschichten dienenden Steigungen wurden aus den $1/C^2$ -Kurven mit der Methode der kleinsten Quadrate berechnet.

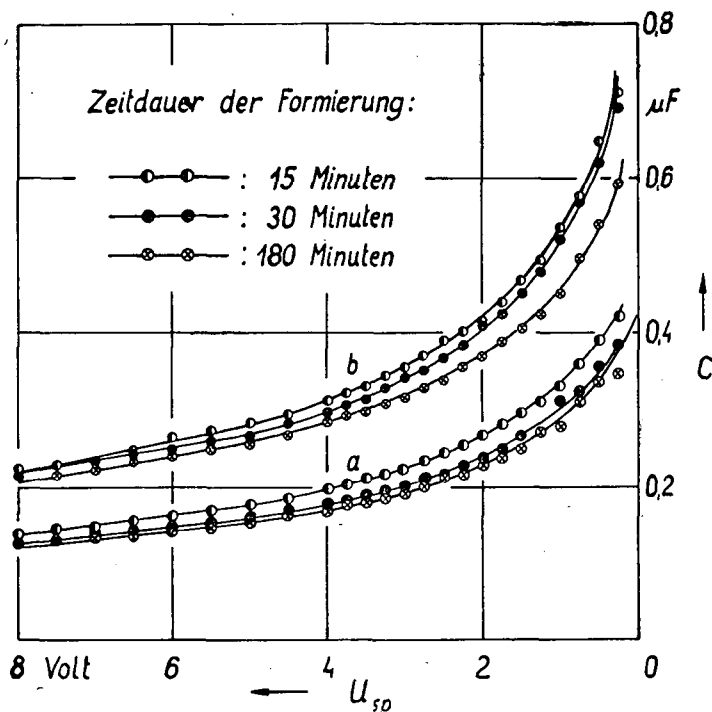


Fig. 1. Abhängigkeit der Kapazität von der Sperrspannung (U_{sp}) bei Selengleichrichtern mit verschiedener Cd-Schichtdicke (Kurven a: $8,19 \cdot 10^{-5}$ cm, Kurven b: $1,29 \cdot 10^{-5}$ cm) und verschiedenen Zeitdauern der Formierung

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle I bzw. Fig. 3 enthalten. Nach den Daten der Tabelle sind sowohl n_{A-} als n_{D+} von der Dicke der aufgedampften Kadmiumschicht stark abhängig, und zwar gehören zu den dickeren Schichten größere Störstellendichten. Bezüglich der Abhängigkeit der Störstellendichte von der Dauer des Formierungsprozesses geht aus der Tabelle hervor, das entgegen der kaum wachsenden Tendenz von n_{A-} , n_{D+} eine sehr stark abnehmende Tendenz aufweist, so daß nach 180 Minuten n_{A-} nahezu gleich n_{D+} wird.

Fig. 3 zeigt die Abhängigkeit der Dicke L der Kadmiumselenidschicht von der Formierungsdauer bei Proben mit verschiedener Kadmiumschichtdicke. Aus der Figur ist ersichtlich, daß die Schichtdicken L des Kadmiumselenids der Dicke der

aufgedampften Kadmiumschicht umgekehrt proportional sind. Dieser Umstand kann dadurch erklärt werden, daß die verschiedenen Kadmiummengen in derselben Zeit auf die Selenschicht aufgetragen wurden; die verhältnismäßig langsamer auftragene Kadmiummenge wandelte sich fast vollständig in Kadmiumselenid um,

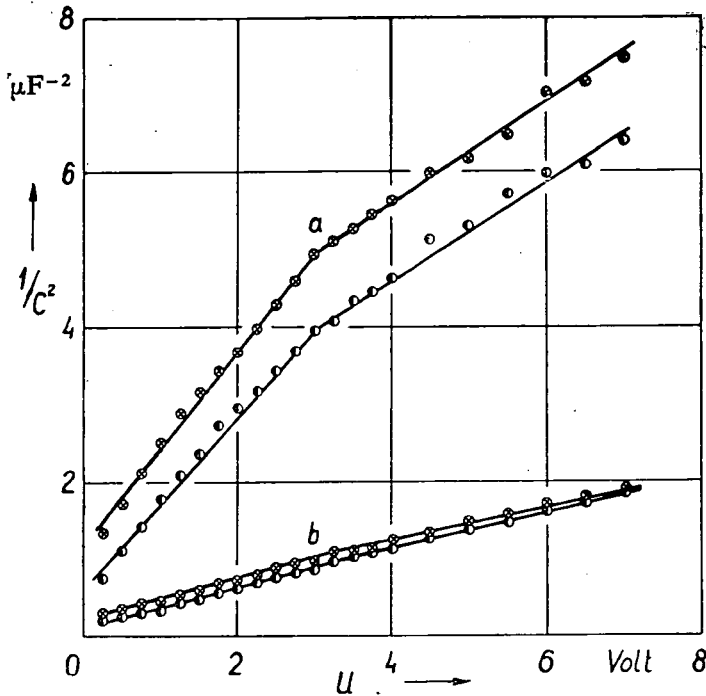


Fig. 2. Kurven $1/C^2 = f(U)$ für dieselben Proben. Bezeichnungen wie in Fig. 1

Tabelle I

Probe	Zeitdauer der Formierung Min.	$n_A -$ 10^{16} cm^{-3}	$n_D +$ 10^{16} cm^{-3}	L 10^{-6} cm	$L + l_2$ 10^{-5} cm	l 10^{-5} cm
654/A	15	1,12	2,78	14,28	4,96	5,01
654/C		3,92	100,2	9,34	2,59	2,61
654/D		3,7	100,4	0,95	2,66	2,67
654/A	30	1,42	3,03	16,79	5,25	5,26
654/C		4,17	50,12	10,70	2,66	2,65
654/D		4,17	50,7	2,04	2,63	2,64
654/A	60	1,18	2,08	19,2	5,29	5,31
654/C		4,76	25,0	4,4	2,78	2,80
654/D		4,76	25,6	4,04	2,52	2,54
654/A	180	1,42	1,82	25,7	5,86	5,88
654/C		7,41	6,67	14,36	2,73	2,74
654/D		9,52	7,14	14,2	2,49	2,50

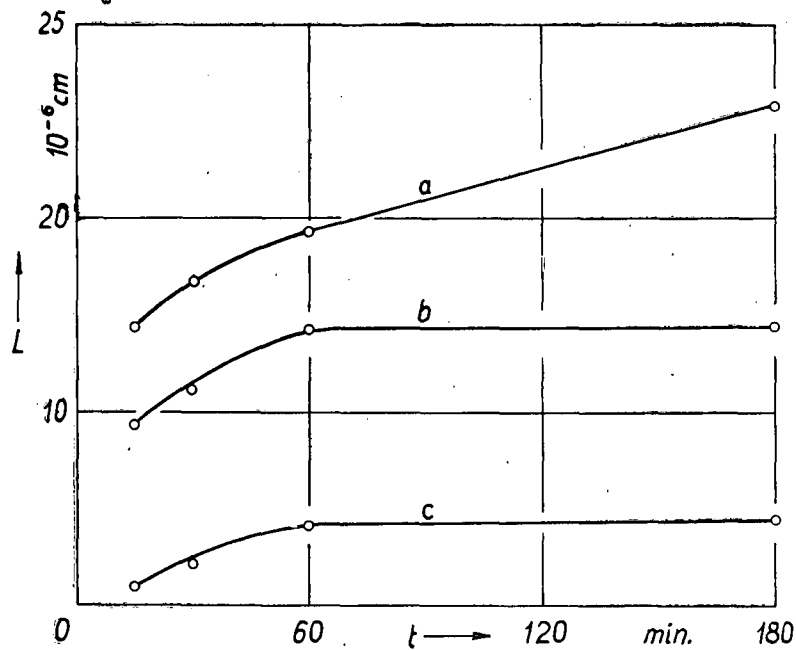


Fig. 3. Abhängigkeit der CdSe-Schichtdicke L von der Zeitdauer der Formierung bei Proben mit einer Cd-Schichtdicke von $1,29 \cdot 10^{-5}$ cm (Kurve a), $7,26 \cdot 10^{-5}$ cm (Kurve b) und $8,19 \cdot 10^{-5}$ cm (Kurve c)

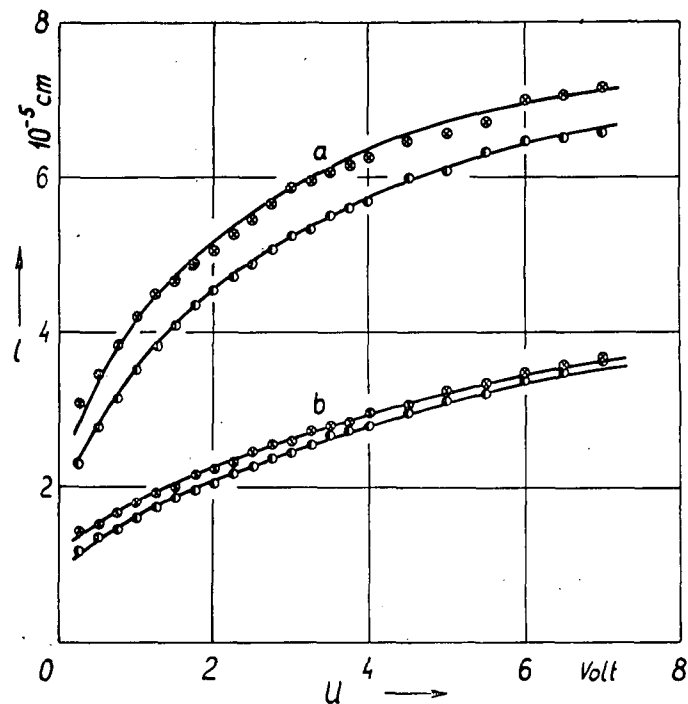


Fig. 4. Abhängigkeit der Dicke l der Raumladungsschicht von der Sperrspannung für dieselben Proben wie in Fig. 1 und 2

während bei der verhältnismäßig schneller aufgetragenen größeren Kadmiummengende sich nur ein Bruchteil in Kadmiumselenid umwandeln konnte. Die Dicke L der bereits während des Aufdampfens gebildeten Kadmiumselenidschicht wächst durch die Formierung weiter und nähert sich nach etwa 60 Minuten einem konstanten Wert. Das bedeutet praktisch die Beendigung des elektrischen Formierens. Die hierzu nötige Zeitdauer stimmt mit der üblichen Formierungsdauer der mit diesem Verfahren hergestellten Selengleichrichter überein. Wie zu erwarten war, stellte sich der konstante Wert bei der Probe 654 A mit einer dickeren Kadmiumselenidschicht später ein.

Wird die Abhängigkeit der Dicke l der Raumladungsschicht von der Sperrspannung aus dem Zusammenhange $1/C = l/\epsilon\epsilon_0 F$ der SCHOTTKYSCHEN Raumladungstheorie [2] berechnet (Fig. 4), so ist der Verlauf der Kurve derjenigen der Kurve $1/C^2$ ähnlich, doch erscheint der Knickpunkt etwas weniger deutlich. Tabelle I enthält auch die zu diesen Knickpunkten gehörigen Werte l für die untersuchten Proben. Ein Vergleich dieser Werte mit der Summe von L und l_2 ergibt eine gute Übereinstimmung.

* * *

Die Verfasser sind Herrn Professor A. BUDÓ, Direktor des Instituts, für sein förderndes Interesse zu aufrichtigem Dank verpflichtet. Ferner wünschen sie der Gleichrichterfabrik „KONVERTA“ ihren Dank für die Unterstützung der Arbeit auszudrücken.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФОРМИРОВКИ НА ЗАПИРАЮЩИЙ СЛОЙ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ-СЕЛЕНА РАЗЛИЧНОЙ ТОЛЩИНЫ

И. Кишпетэр, Я. Ланг и Л. Гомбай

Были исследованы изменения запирающего слоя между селенидом кадмия-селеном, полученным выпариванием кадмия при селеновых выпрямителях в зависимости от электрической формировки. По экспериментам под влиянием электрической формировки толщина слоя селенида кадмия, образовавшегося при выпаривании кадмия, возрастает и приблизительно через час принимает постоянное значение, что означает практически заканчивание формировки.

Literatur

- [1] Schottky, W.: Z. Phys. 113, 367 (1939).
- [2] Schottky, W.: Z. Phys. 118, 539 (1942).
- [3] Poganski, S.: Z. Phys. 134, 469 (1953).
- [4] Hoffmann, A., F. Rose: Z. Phys. 136, 152 (1953).
- [5] Dolega, U.: Z. Phys. 167, 46 (1962).
- [6] Rose, F., H. Schmidt: Z. Naturforsch. 2a, 226 (1947).
- [7] Hoffmann, A.: Z. Phys. 128, 414 (1950).
- [8] Henisch, H. K., J. Emels: Proc. Phys. Soc. B63, 861 (1950).
- [9] Gombay, L., J. Gyulai, J. Kispéter, J. Lang: Acta Phys. et Chem. Szeged 8, 30 (1962).
- [10] Lehovec, K.: J. appl. Phys. 20, 123 (1949).
- [11] Hoffmann, A.: Z. angew. Phys. 2, 353 (1950).